# ÜBER KOMPLEX-ISOMERIE UND KOMPLEX-SALZ-ISOMERIE

Phasentheoretische und röntgenographische Untersuchungen

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von

JAKOB VAN CLEEF

aus Köln

DRUCK VON GREVEN & BECHTOLD, KÖLN

1929

Berichterstatter:
Privatdozent Dr. E. Hertel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn Privatdozent Dr. Eduard Hertel, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, spreche ich für sein unermüdliches Interesse, mit dem er den Fortschritt dieser Arbeit förderte, und seine zahlreichen Anregungen meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Den Herren Geheimer Bergrat Professor Dr. Brauns, Direktor des Mineralogischen Instituts der Universität Bonn, Professor Dr. Körber, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung in Düsseldorf, Professor Dr. Grebe, Direktor des Röntgenforschungsinstituts der Universität Bonn, bin ich für ihr freundliches Entgegenkommen bei meinen Arbeiten in ihren Instituten zu großem Danke verpflichtet.

# Inhaltsübersicht


Seite

Einleitung. Problemstellung ..... 1

I. Teil. Komplex-Isomerie bei Nitrophenolaten quaternärer Ammoniumbasen ..... 4
Phasentheoretische Untersuchungen ..... 6

II. Teil. Röntgenographische Untersuchungen.
1. Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme der Komplex-Isomeren des Systems 1-Brom-4-naphthylamin-2,6-Dinitrophenol ..... 10
2. Untersuchung der gelben Modifikation des 1-Brom-4-naphthylamin-2,6-Dinitrophenol nach den Methoden von Bragg, Laue und Debye-Scherrer ..... 12
a) Züchtung und Vermessung der Kristalle, Aufnahmen nach Laue 12
b) Aufnahme der Drehkristalldiagramme ..... 13
c) Vermessung und Auswertung der Drehdiagramme ..... 14
aa) Bestimmung der Identitätsperiode in der Richtung der c-Achse ..... 15
bb) Auswertung der Linien des Äquators ..... 16
d) Vergleich der Linien des Äquators mit den Linien der Debye-Scherrer-Aufnahme ..... 18
e) Die Konstruktion des Kristallgitters ..... 19
f) Zahl der Moleküle in der Zelle ..... 20
g) Die quadratische Form des Kristallgitters und die Indizierung des Drehdiagramms ..... 21

Zusammenfassung ..... 26

Lebenslauf ..... 27

# Einleitung.

In seiner im Jahre 1926 erschienenen Arbeit „Über Komplex-Isomerie“ beschrieb E. Hertel[1]) in Übereinstimmung mit P. Pfeiffers[2]) Anschauungen bezüglich der Lokalisation der Nebenvalenzkräfte in Molekülverbindungen das Auftreten von Isomeren, die zwei verschiedenen Klassen von Molekülverbindungen angehören. Stoffe, deren Moleküle Träger zweier verschiedenartiger Additionszentren sind, können zwei Klassen von Molekülverbindungen bilden, indem sie je nach der Natur der anderen Komponente bald das eine, bald das andere Restvalenzfeld die Bindung besorgen lassen. Ist die zweite Komponente selbst Träger zweier verschiedener Additionszentren, so ist die Möglichkeit für die Entstehung von Komplex-Isomeren gegeben.

Die Symbole der beiden aufeinander einwirkenden Molekülarten seien u — A — v und x — B — y, wobei u und v bezw. x und y die zwei Additionszentren spezifischer Wirkung der betreffenden Molekülart bezeichnen. Weiter sei angenommen, daß das von u ausgehende Feld durch Felder abgesättigt werden kann, die von Additionszentren mit dem Symbol x herrühren; von v gehe ein Kraftfeld aus. dessen spezifische Wirkung nur einen Ausgleich mit einem Kraftzentrum vom Typus y zulasse. Der Körper u — A — v addiert also einen Körper B — x nur in einer Verbindung B — x ..... u — A — v, einen Körper B — y nur zu einer Verbindung u — A — v ... y — B. Wenn zwei Molekülarten u — A — v und x — B — y eine Verbindung vom Typus

(I) y — B — x ..... u — A — v

und außerdem eine Verbindung vom Typus

(II) u — A — v ..... y — B — x

bilden, so müßte Verbindung I in ihrem Verhalten Verbindungen vom Typus B — x ..... u — A, Verbindung II in ihrem Verhalten Verbindungen vom Typus A — v ..... y — Banalog sein.

In der erwähnten Arbeit von E. Hertel wird gezeigt, daß eine Reihe von primären aromatischen Aminen mit Polynitrophenolen (Pikrinsäure, 2,6-Dinitrophenol) Molekülverbindungen zu liefern vermögen, die in zwei komplex-isomeren Formen auftreten. Von diesen gehört die eine Form der Gruppe der „echten Nitrophenolate“ an. Diese entstehen durch Anlagerung des phenolischen Hydroxyl-

[1]) E. Hertel, A. **451**, 179 (1926).
[2]) P. Pfeiffer, Z. a. Ch. **137**, 275 (1924).

wasserstoffs an die Amidogruppe der Amine. Sie werden als „Verbindungen erster Art" bezeichnet. In der anderen der komplex-isomeren Formen, den „Nitroverbindungen zweiter Art", wird das gemeinschaftliche Restfeld der Nitrogruppen der phenolischen Komponente gegen die Restaffinitäten der Lückenbindungen im Kern der aromatischen Base abgesättigt. In der schematischen Darstellung (Ar und Ar' bezeichnen die aromatischen Kerne der beiden Komponenten, R' R'' einwertige Reste, wie H —, $CH_3$ — usw.) wird der Typus der Verbindungen erster Art durch Formelbild I,

$$\text{(I)}\quad (NO_2)_x - Ar - OH \;.....\; \begin{matrix} R' \\ N - Ar' \\ R'' \end{matrix}$$

$$\text{(II)}\quad HO - Ar - (NO_2)_x \;.....\; Ar' - N \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$$

der Typus der Verbindungen zweiter Art durch Formelbild II veranschaulicht.

Die Verbindungen erster Art sind gekennzeichnet durch helle Farben (hell bis farblos) und hohen Schmelzpunkt. (Die Pikrate zersetzen sich oft vor Beginn des Schmelzens). Die Verbindungen zweiter Art sind durchweg tieffarbig, orangefarben bis schwarz.

Im großen ganzen läßt sich das Auftreten komplex-isomerer Verbindungen primärer aromatischer Basen in Beziehung bringen zur Stärke des sauren bezw. des basischen Charakters der Komponenten. So bilden die starken Basen mit Nitrophenolen stark und mittelstark sauren Charakters nur Verbindungen erster Art, also echte Nitrophenolate, während ganz schwache Basen mit Nitrophenolen nur Verbindungen zweiter Art liefern. Man erhält beide Formen durch Vereinigung von mittelstarken und schwächeren Basen mit mittelstark sauren und stark sauren Nitrophenolen. Die Darstellung der komplex-isomeren Verbindungen geschieht durch einfaches Vereinigen der gelösten Komponenten in äquimolaren Mengen und nachfolgendes Auskristallisieren. In den meisten Fällen kristallisiert aus ätherischer Lösung die Verbindung erster Art aus, während die Lösung der Komponenten oder der Verbindung in Brombenzol fast immer die Verbindung zweiter Art liefert.

Der Beweis dafür, daß die beiden verschiedenen Verbindungen eines aromatischen Amins mit einem Polynitrophenol — die eine ist stets gelb bis farblos, die andere tiefrot bis violett — wirklich komplex-isomer sind und nach oben aufgestelltem Schema zu formulieren sind, wird, nachdem die Analyse gleiche Zusammensetzung zeigte, durch Vergleich mit analogen Molekülverbindungen durchgeführt, deren Konstitution eindeutig feststeht. Die tieffarbigen Verbindungen zweiter Art, die nach dem von A. Werner aufgestellten Schema für die Molekülverbindungen der Polynitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Aminen

usw. Ar — $(NO_2)_x$ ..... Ar' formuliert werden, passen sich diesen in ihren Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten vollkommen an. So findet man für sie die von P. Pfeiffer[1]) zusammengestellten und von E. Hertel[2]) ergänzten Regeln für die Farbe der Molekülverbindungen sowie die Hertelschen Schmelzpunktregeln bestätigt.

Die verschiedenen Systeme komplex-isomerer Verbindungen primärer aromatischer Basen mit Polynitrophenolen zeigen große Verschiedenheit bezüglich der Stabilitätsverhältnisse der beiden Isomeren. In einigen Systemen, wie o-Bromanilin-Pikrinsäure, stehen die beiden Isomere zueinander im Verhältnis der Enantiotropie und haben einen scharfen Umwandlungspunkt. Unterhalb dieses Umwandlungspunktes — beim erwähnten Beispiel 95° — liegt das Existenzgebiet der einen (hier der gelben) Form, während der andere Körper oberhalb dieses Punktes bis zum Schmelzpunkt stabil ist. Nur durch rasches Abschrecken auf tiefe Temperaturen läßt sich die im höheren Temperaturgebiet stabile Form bei tieferen Temperaturen auf kurze Zeit beständig erhalten. Bei anderen Systemen, wie beim System 1-Brom-4-naphthylamin-2,6-Dinitrophenol, ist die gelbe Form bei allen Temperaturen stabil. Die rote Verbindung kann nur auf präparativem Wege erhalten werden. Aus alkoholischer Lösung können beide Formen rein erhalten werden. Es stellt sich hier also zwischen den beiden Formen ein Gleichgewicht ein.

Ein dritter Typus von Komplex-Isomeren wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben.

Um in das Wesen der Molekülverbindungen im allgemeinen und der Komplex-Isomerie im besonderen einen tieferen Einblick zu gewinnen, scheint es ratsam, typische Repräsentanten dieser Verbindungsklasse röntgenographisch zu untersuchen. Die Kenntnis des Kristallbaues der Molekülverbindungen verspricht Beiträge zur Frage der Formulierung und der Annahme lokalisierter Nebenvalenzkräfte zu liefern. Bei den auf diesem Gebiet auftretenden Schwierigkeiten, die sich noch erhöhen bei Untersuchung organischer Verbindungen, ist die vollkommene Durchführung einer Kristallanalyse von vornherein nicht zu erwarten. Es konnten deshalb in vorliegender Arbeit nur einige grundlegende Fragen behandelt und gelöst werden. Von besonderem Interesse war es, zu erfahren, ob zwei unter sich komplex-isomere Verbindungen verschiedenen Kristallbau aufweisen. Diese Frage kann auf Grund vorliegender Untersuchungen eindeutig bejaht werden (s. Teil II, S. 10f).

Weiterhin wird in vorliegender Arbeit gezeigt, daß Komplex-Isomerie ebenso wie bei Verbindungen von primären aromatischen Basen mit Polynitrophenolen auch bei Verbindungen quaternärer aromatischer Basen mit Polynitrophenolen auftreten kann (Teil I).

---

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 348 ff.

[2]) a. a. O.

# I. Teil.

## Komplex-Salz-Isomerie bei Nitrophenolaten quaternärer Ammoniumbasen.

Bei der Untersuchung der Frage, ob ebenso, wie die primären Aminen mit Polynitrophenolen (Pikrinsäure, 2,6-Dinitrophenol) Molekülverbindungen liefern, die in zwei komplex-isomeren Formen auftreten, auch die Verbindungen tertiärer Basen mit Polynitrophenoläthern die Erscheinung der Komplex-Isomerie zeigen können, richtete sich das Interesse auf das Verhalten des 2,4,6-Trinitroanisols zu tertiären Aminen. Wenn nämlich hier Komplex-Isomerien existieren, so muß die Verbindung erster Art durch doppelten Umsatz des Halogenids der quaternären Ammoniumbase mit dem Silbersalz des Trinitrophenols, also mit Silberpikrat, zu gewinnen sein, während die Verbindung zweiter Art als Kristallisationsprodukt aus einer Mischung der Lösungen von Base und Äther zu erwarten ist.

$$(NO_2)_3 \cdot Ar \cdot O \cdot Ag + J \cdot N(R)_3Ar' = AgJ + (NO_2)_3 \cdot Ar \cdot O \cdot N(R)_3Ar' \quad (I)$$

$$R \cdot O \cdot Ar \cdot (NO_2)_3 + Ar' \cdot N(R)_2 = R \cdot O \cdot Ar(NO_2)_3 \ldots . Ar' \cdot N(R)_2 \quad (II)$$

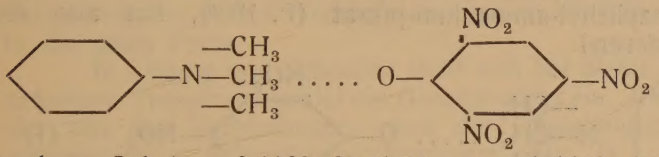
Formelbild I stellt den Typus der Verbindung erster Art dar, die entsteht durch Anlagerung des Hydroxylsauerstoffs des Trinitrophenols an den Stickstoff der quaternären Ammoniumbase, Formelbild II zeigt den Typus der Molekülverbindung zweiter Art, in der das den Nitrogruppen gemeinschaftliche Restfeld der phenolischen Komponente bezw. des Trinitroanisols abgesättigt ist durch die Restaffinitäten der Lückenbindungen im Phenylrest der tertiären Ammoniumbase.

Es wurden nun zahlreiche Versuche angestellt, um ein System zu finden, in dem beide Formen kristallisiert zu erhalten sind.

Beim Auflösen von 2,4,6-Trinitroanisol (F. 65°) in Dimethyl-α-naphthylamin (bei gewöhnlicher Temperatur flüssig) stellte sich eine tiefrote Lösung ein, die zweifellos die Molekülverbindung zweiter Art in Lösung enthielt. Jedoch kristallisierte auch nach längerem Erhitzen nur das Trinitroanisol wieder aus.

Beim Auflösen von 2,4,6-Trinitroanisol in Dimethylanilin entsteht ebenfalls eine Lösung von tiefroter Farbe, aus der sich beim Abkühlen zwar dunkle Nadeln abscheiden, die aber äußerst unbeständig sind, bereits in der Kälte einer raschen Umwandlung

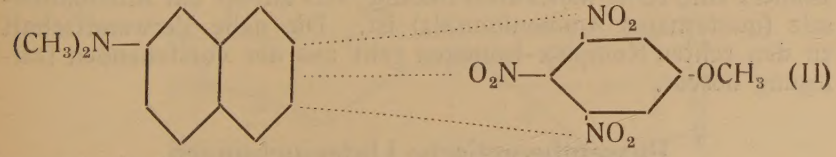
unterliegen und nicht umkristallisiert werden können. Beim Filtrieren der alkoholischen Lösung zeigt sich auf dem Filter ein beträchtlicher gelber Rückstand aus hellgelben Kristallen, deren hoher Schmelzpunkt (121°—122°) zeigt, daß es sich hier nicht um wieder auskristallisiertes Trinitroanisol (F. 65°) handelt. Erhitzt man die rote Lösung, so hellt sie sich immer mehr auf, um schließlich einen rein gelben Ton anzunehmen, der beim Abkühlen erhalten bleibt. Aus der gelben Lösung kristallisieren in der Kälte hellgelbe Nadeln aus, die vollkommen beständig sind, durch Umkristallisieren ausAlkohol rein erhalten werden können und bei 121—122° schmelzen. Sie sind identisch mit dem bei 121—122° schmelzenden Trimethyl-phenyl-ammoniumpikrat, das aus wässeriger Lösung durch doppelten Umsatz äquivalenter Mengen von Trimethyl-phenyl-ammonium-jodit (F. 217°) und Silberpikrat erhalten wird.



Analyse: Substanz 0,1169g, $N_2$ 16,05 ccm bei 26°C., 753 mm Hg
gef. 15,69% ber. 15,39%

Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Nadeln wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes eines Gemisches derselben sichergestellt.

Nach langwierigem erfolglosen Suchen wurde schließlich in der Zusammenstellung Dimethyl-β-naphthylamin-Trinitroanisol ein System gefunden, das die gesuchten Isomeren zu liefern vermag. Löst man in 60° warmem absoluten Alkohol Dimethyl-β-naphthylamin (F. 45°) und Trinitroanisol (F. 65°) auf, so erhält man eine tiefrote Lösung, aus der sich beim Abkühlen unter 0° lange, schmale, sehr dünne Kristallnadeln von tiefdunkelroter Farbe und lebhaftem Oberflächenglanz abscheiden. Der entstandenen Verbindung ist zufolge der Analyse und ihrer Analogie mit den Molekülverbindungen des Dimethyl-β-naphthylamins mit 2,4,6-Trinitrotoluol und symm. Trinitrobenzol eine Konstitution gemäß der Formel



(II)

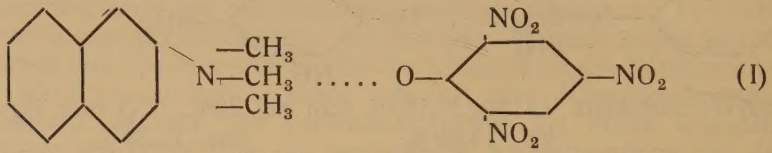
zuzuschreiben.

Die Verbindung Dimethyl-β-naphthylamin-Trinitrotoluol schmilzt bei 96° bis 97°, und die Verbindung Dimethyl-naphtylamin-Trinitrobenzol schmilzt bei 141°,beide sind heller rot als die Verbindung Dimethyl-β-naphthylamin-Trinitroanisol, die bei 68° bis 69° schmilzt, so daß die Farb- und Schmelzpunktsregeln von E.

Hertel[1]) erfüllt sind. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Verbindung nicht verändert.

Analyse der aus Alkohol umkristallisierten Verbindung:
Substanz: 0,0885 g, $N_2$ 8,2 ccm bei 22°C., 758 mm Hg
gef.: 13,88% ber.: 13,56%.

Bei 68° bis 69° schmilzt die rote Verbindung von Dimethyl-β-naphthylamin-Trinitroanisol glatt durch zu einer tiefroten Flüssigkeit. Erhitzt man diese Schmelze auf höhere Temperaturen, so beobachtet man oberhalb 77° ein allmähliches Wiedererstarren der Substanz zu einem gelben Kristallbrei. Nach einiger Zeit ist bei 102° wieder alles vollständig erstarrt. Der entstandene gelbe Körper schmilzt bei 190° unter Zersetzung (Gasentwicklung!). Er ist identisch mit dem durch doppelten Umsatz aus Trimethyl-β-naphthyl-ammonium-jodid (F. 190°) und Silberpikrat erhaltenen Trimethyl-β-naphthyl-ammonium-pikrat (F. 193°), hat also die Konstitutionsformel



(I)

Analyse der aus Alkohol umkristallisierten Verbindung:
Substanz: 0,1120 g, $N_2$ 10,8 ccm bei 22°C., 758 mm Hg
gef.: 14,01% ber.: 13,56%.

Die Auflösung des Isomeren II führt zu tieffarbigen, die des Isomeren I zu hellgelben Lösungen.

Da die Verbindung, die durch Anlagerung der Methylgruppe des Trinitroanisols an die Amidogruppe desDimethyl-β-naphthylamin entsteht, nicht mehr als Molekülverbindung im engeren Sinn aufgefaßt werden kann, weil die Bindung der Methylgruppe an den Amidostickstoff per Hauptvalenz erfolgt, kann die aufgefundene Isomerie nicht als Komplex-Isomerie in dem engeren, von E. Hertel definierten Sinn aufgefaßt werden. Für diesen Fall wird die Bezeichnung Komplex-Salz-Isomerie in Vorschlag gebracht. In diesem Namen kommt zum Ausdruck, daß das eine Isomere eine echte Molekülverbindung, das andere ein Ammoniumsalz (quaternäres Ammoniumsalz) ist. Die nahe Verwandtschaft zu den echten Komplex-Isomeren geht aus der vorstehenden Darlegung hervor.

## Phasentheoretische Untersuchungen.

Das hier besprochene komplex-isomere System unterscheidet sich von den durch E. Hertel aufgefundenen Systemen primärer aromatischer Basen mit Polynitrophenolen bezüglich des gegenseitigen Verhaltens der beiden Isomeren zueinander und ihrer

[1]) a. a. O.

Stabilitätsverhältnisse. Bei manchen Systemen primärer aromatischer Basen mit Polynitrophenolen, wie o-Bromanilin-Pikrinsäure, stehen die beiden Formen zueinander im Verhältnis der Enantiotropie, können also ineinander umgewandelt werden und haben durch einen scharfen Umwandlungspunkt getrennte Temperaturgebiete als Stabilitätsbereiche. Andere Systeme, wie z. B. 1-Brom-4-naphthylamin-2,6-Dinitrophenol, haben bei allen Temperaturen nur eine stabile Form, während die andere, obschon sie präparativ darstellbar und mehr oder weniger beständig sein kann, überall metastabil ist.

Das System Dimethyl-β-naphthylamin-Trinitroanisol ist monotrop in der Richtung Form II ➢ Form I. Die gelbe Form I ist die stabile bei allen Temperaturen. Die rote Form II ist bei allen Temperaturen metastabil; sie unterliegt bei Zimmertemperatur einer langsamen, bei hohen Temperaturen einer schnellen Umwandlung in die gelbe Form.

In Lösung und Schmelze stellt sich bei diesen Verbindungen in keinem Temperaturgebiet ein Gleichgewicht ein. Dies verdeutlicht das von den Verbindungen nach der Rheinboldtschen Methode aufgenommene Schmelzpunktdiagramm (Fig. 1). Die Äste der Schmelzpunktkurve (a), bei der die gelbe Form (Salz) Bodenkörper ist, zeigt einen ganz anderen Verlauf als die Kurve (b), bei der die rote Form (echte Molekülverbindung) Bodenkörper ist, auch in den Gebieten, wo die reinen Komponenten Bodenkörper sind. Beide Kurven bilden je einen Dorn mit dem höchsten Punkt als Schmelzpunkt der reinen Verbindung.

Fig. 1.

Die mit den reinen Komponenten als Bodenkörper im Phasengleichgewicht stehenden Schmelzen sind verschieden, da in ihnen die beiden Formen nicht im Gleichgewicht stehen.

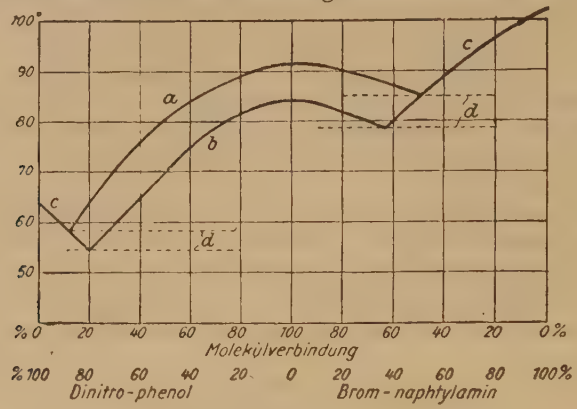



Fig. 2.

Bei den Schmelzpunktkurven des Systems 1,2,6-Dinitrophenol-1-Brom-4-naphthylamin dagegen (Fig. 2) überdecken sich die beiden Äste (a und b) in den Gebieten (c), wo die reinen Komponenten Bodenkörper sind. Hier sind die Schmelzen gleich, da sich zwischen den beiden Formen ein Gleichgewicht einstellt.

Die Aufbau-Schmelzpunktdiagramme der isomeren Systeme wurden auf folgende Weise erhalten. Nach sorgfältiger präparativer Darstellung beider Formen des Systems und wiederholtem Umkristallisieren der Komponenten wurden Gemische hergestellt, die aus einer Verbindungsart und einer freien Komponente in verschiedenen Mischungsverhältnissen bestanden. Die Gemische wurden nach Einwage im Achatmörser lange verrieben, so daß die Bestandteile aufs innigste vermengt waren. Es wurden dann Proben der Gemische in Schmelzpunktröhrchen eingefüllt und Auftau- und Schmelzpunkt in der von Rheinboldt vorgeschriebenen Weise bestimmt. Jedem Eutektikum entspricht dann eine Auftaukurve im Diagramm (punktiert), jedem Stoff, der als Bodenkörper auftritt, eine Schmelzkurve.

Die Ergebnisse waren folgende (F = Schmelzpunkt, Tp = Taupunkt):

I. Zustandsdiagramm des Systems Trimethyl-$\beta$-naphtyl-ammonium-pikrat und des Systems Trimethyl-$\beta$-naphthyl-ammonium-Molekülverbindung-Trinitroanisol.

1. Trimethyl-$\beta$-naphthyl-ammonium-pikrat (a) und Trinitroanisol (b).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = 194° | |
| 2. | 80% a | 20% b | F = 182° | Tp = 102° |
| 3. | 60% a | 40% b | F = 162° | Tp = 80° |
| 4. | 40% a | 60% b | F = 137° | Tp = 59° |
| 5. | 20% a | 80% b | F = 106° | Tp = 59° |
| 6. | 10% a | 90% b | F = 81° | Tp = 59° |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 7. | 5% a | 95% b | F = 70° | Tp = 59° |
| 8. | 0% a | 100% b | F = 65° | |

2. Trimethyl-$\beta$-naphthyl-ammonium-pikrat (a) und Dimethyl-$\beta$-naphthylamin (b).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = 194° | |
| 2. | 80% a | 20% b | F = 186° | Tp = 45° |
| 3. | 60% a | 40% b | F = 172° | Tp = 36° |
| 4. | 40% a | 60% b | F = 153° | Tp = 36° |
| 5. | 20% a | 80% b | F = 130° | Tp = 36° |
| 6. | 10% a | 90% b | F = 112° | Tp = 36° |
| 7. | 5% a | 95% b | F = 92° | Tp = 36° |
| 8. | 0% a | 100% b | F = 46° | |

3. Trimethyl-$\beta$-naphthyl-ammonium-Molekülverbindung-Trinitroanisol (a) und Trinitroanisol (b).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = 69° | |
| 2. | 80% a | 20% b | F = 64° | Tp = 46° |
| 3. | 60% a | 40% b | F = 53° | Tp = 46° |
| 4. | 40% a | 60% b | F = 52° | Tp = 46° |
| 5. | 20% a | 80% b | F = 59° | Tp = 46° |
| 6. | 0% a | 100% b | F = 65° | |

4. Trimethyl-$\beta$-naphthyl-ammonium-Molekülverbindung-Trinitroanisol (a) und Dimethyl-$\beta$-naphthylamin (b).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = 69° | |
| 2. | 80% a | 20% b | F = 62° | Tp = 28° |
| 3. | 60% a | 40% b | F = 48° | Tp = 28° |
| 4. | 40% a | 60% b | F = 33° | Tp = 28° |
| 5. | 20% a | 80% b | F = 34° | Tp = 28° |
| 6. | 10% a | 90% b | F = 40° | Tp = 28° |
| 7. | 0% a | 100% b | F = 46° | |

II. Zustandsdiagramm des Systems 1, 2, 6-Dinitrophenol-Molekülverbindung-1-Brom-4-naphthylamin.

1. Gelbe Form der Molekülverbindung (a) und 1, 2, 6-Dinitrophenol (b).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = 91,5° | |
| 2. | 80% a | 20% b | F = 89° | Tp = 60° |
| 3. | 60% a | 40% b | F = 84° | Tp = 58° |
| 4. | 40% a | 60% b | F = 76° | Tp = 58° |
| 5. | 20% a | 80% b | F = 64° | Tp = 58° |
| 6. | 0% a | 100% b | F = 64° | |

2. Gelbe Form der Molekülverbindung (a) und 1-Brom-4-naphthylamin (b).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = 91,5° | |
| 2. | 80% a | 20% b | F = 90° | Tp = 85° |
| 3. | 60% a | 40% b | F = 87° | Tp = 85° |
| 4. | 40% a | 60% b | F = 89° | Tp = 85° |
| 5. | 20% a | 80% b | F = 97° | Tp = 85° |
| 6. | 0% a | 100% b | F = 102° | |

3. Rote Form der Molekülverbindung (a) und 1, 2, 6-Dinitrophenol (b)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = | 84,5° | |
| 2. | 80% a | 20% b | F = | 82° | Tp = 55° |
| 3. | 60% a | 40% b | F = | 75° | Tp = 55° |
| 4. | 40% a | 60% b | F = | 65° | Tp = 55° |
| 5. | 20% a | 80% b | F = | 55° | Tp = 55° |
| 6. | 10% a | 90% b | F = | 59° | Tp = 55° |
| 7. | 0% a | 100% b | F = | 64° | |

4. Rote Form der Molekülverbindung (a) und 1-Brom-4-naphthylamin (b).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 100% a | 0% b | F = | 84,5° | |
| 2. | 90% a | 10% b | F = | 84° | Tp = 80° |
| 3. | 80% a | 20% b | F = | 82° | Tp = 79° |
| 4. | 60% a | 40% b | F = | 80° | Tp = 79° |
| 5. | 40% a | 60% b | F = | 89° | Tp = 79° |
| 6. | 20% a | 80% b | F = | 97° | Tp = 85° |
| 7. | 0% a | 100% b | F = | 102° | |

# II. Teil.

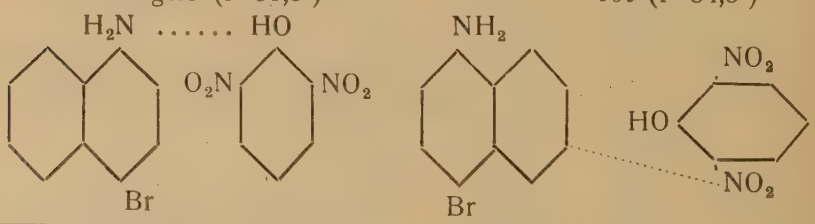
## Röntgenographische Untersuchungen.

### 1. Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme der Komplex-Isomeren des Systems 1-Brom-4-naphthylamin-2,6-Dinitrophenol.

Zwei von G. R. Levi[1]) mit $Cu_K$-Strahlung ausgeführte Pulveraufnahmen von gelbem und rotem Quecksilberoxyd stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit völlig überein. Diese Feststellung konnte von T. Barth[2]) bestätigt werden. Der Unterschied der beiden Modifikationen scheint also nur in einer sehr viel feineren Verteilung der gelben Modifikation zu bestehen. Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob sich die beiden Formen der komplexisomeren Systeme ebenso verhalten, oder ob die Gitter der beiden Modifikationen so verschieden voneinander sind, daß sich in den Pulveraufnahmen deutliche Unterschiede bemerkbar machen.

Untersucht wurden die Komplex-Isomeren des Systems 1-Brom-4-naphthylamin-2,6-Dinitrophenol, die nach E. Hertel folgende Konstitution haben:

gelb (F 91,5°) rot (F 84,5°)




[1]) Gaz. Chim. Ital. **54**, 709 (1924).
[2]) V. M. Goldschmidt, G. V. VII (1926).

Unter dem Orthoskop erscheinen die gelben Kriställchen als feine Nadeln, die in ihrer Längsrichtung und senkrecht dazu gerade Auslöschung zeigen. Ferner erweisen sie sich als schwach dichroitisch. Die roten Kristalle verhalten sich ähnlich, es sind ganz dünne Nadeln — stark dichroitisch — und löschen in der Richtung der Nadelachse gerade aus.

Wenn die makroskopische Untersuchung auch schon deutliche Unterschiede der beiden Modifikationen erkennen ließ, so war erst die röntgenographische Untersuchung endgültig ausschlaggebend. Von beiden Modifikationen wurden in derselben Kamera Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen, die so große Unterschiede in der Anordnung der Interferenzkreise aufweisen, daß an der prinzipiellen Verschiedenheit der Kristallgitter kein Zweifel bestehen kann.

Vergleich der Linien der Debye-Scherrer-Diagramme der gelben und roten Form.

| gelb | rot | Differenz |
|---|---|---|
| 9,7 | | |
| 10,9 | | 0,4 |
| | 11,3 | 0,8 |
| 12,1 | | 1,3 |
| | 13,4 | 0,7 |
| 14,1 | | 0,9 |
| | 15 | 1,0 |
| 16 | | 1,8 |
| | 17,8 | 0,6 |
| 18,4 | | 0,7 |
| | 19,1 | 0,5 |
| 19,6 | | 2,3 |
| | 21,9 | 2,8 |
| 24,7 | | |
| 27,8 | | 0,7 |
| | 28,5 | |

Die Aufnahmen wurden mit der $Cu_K$-Strahlung einer Metall-Röntgen-Röhre nach Hadding gemacht, die mit Gleichstrom von 50 000 Volt betrieben und mit 20 Milliamp. belastet wurde[1]). Der Scherrer-Spektrograph hatte den Durchmesser 56 mm.

Das Kristallpulver konnte nicht in der einfachen Weise in einer Papier- oder Quarzhülse untergebracht werden, da diese Materialien zu starke Streustrahlung erzeugen. Auch die Verwendung eines Bindemittels war nicht möglich, da die Substanz sich daraus umkristallisiert, wodurch beide Modifikationen nebeneinander auftreten können. Preßt man die Substanz in ein Metallröhrchen, so zerbröckelt die erzeugte Mine beim Ausstoßen. Brauchbare Pulverstäbchen konnten jedoch auf folgende Weise erhalten werden. Um ein Glasstäbchen von 1 mm Durchmesser wird Glanzpapier (glänzende Seite nach innen) fest gewickelt. Nach Heraus-

1) Benutzt wurde die Röntgen-Apparatur des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung in Düsseldorf.

ziehen des Glasstabes erhält man eine Hülse, in die das fein verriebene Kristallpulver eingestampft wird. Von der erhaltenen Mine kann das Papier abgewickelt werden. Die so erhaltenen Kristallpulverstäbchen haben genügend innere Festigkeit und können mittels eines Klebmittels an der Zentriervorrichtung der Kamera befestigt werden.

Aus den erhaltenen Diagrammen — außer auf die Verschiedenheit der Kristallgitter der beiden Modifikationen — weitere Schlüsse zu ziehen, etwa den Gitteraufbau ableiten zu wollen, scheint bei dem heutigen Stand der Forschung noch unmöglich. Aus der kristallographischen Untersuchung folgt, daß die rote Modifikation rhombisch oder monoklin ist. Die gelbe Form ist auf Grund einer Untersuchung nach der Methode von Bragg mit Sicherheit als monoklin erkannt. Die graphische Methode von Hull und Davey, die nur für das kubische, tetragonale und hexagonale System anwendbar ist, versagt hier, und das mathematische Verfahren von Johnsen und Töplitz ist für die praktische Anwendung bei komplizierten Gittern zu unsicher.

Eine vollständige Lösung des Problems wäre nur möglich, wenn es gelänge, von beiden Modifikationen so große Kristalle zu erzeugen, daß Drehkristall-Aufnahmen damit gemacht werden können. Es ist nun nicht möglich, von der roten Modifikation geeignete Einkristalle zu züchten. Immer erhält man sehr lange, äußerst zarte Nädelchen, die nicht fähig sind, in der Gitterrichtung zu wachsen. Die gelbe Modifikation kristallisiert besser, obschon sich auch hier große Schwierigkeiten bieten. Immerhin konnte ein brauchbarer Kristall erhalten werden, der einer Untersuchung nach Bragg unterworfen wurde, worüber im folgenden Abschnitt berichtet wird.

## 2. Untersuchung der gelben Modifikation des 1-Brom-4-naphthylamin-2,6-Dinitrophenol nach den Methoden von Bragg, Laue und Debye-Scherrer.

### a) Züchtung und Vermessung der Kristalle, Aufnahme nach Laue.

Die Löslichkeit des Phenolats in Äther, Chloroform, Brombenzol u. a. ist so groß, daß aus diesen Lösungsmitteln keine brauchbaren Kristalle zu erhalten sind. Man muß mit Alkohol arbeiten. Unterkühlt man die heiß gesättigte alkoholische Lösung, so beginnt bei 55° die Kristallisation. An einem in die Lösung eingetauchten Platindraht scheiden sich einzelne Kriställchen ab. Diese werden an dem Draht in eine bei 50° gesättigte Lösung gebracht, die sich in einem Thermostaten befindet. Diese Lösung wird langsam abgekühlt (Abkühlungsgeschwindigkeit etwa 2° C pro Stunde). Die Kristalle wachsen dann ungestört bis zur Größe 1 mm³. Sie haben prismatischen Habitus, die Prismenflächen sind gut ausgebildet, die anderen lassen sich kaum erkennen. Wie die Laue-Aufnahmen zahlreicher Kristalle zeigen, entstehen fast nie gesunde

Einkristalle. In den Röntgenbildern treten die Interferenzen doppelt und dreifach auf, was auf Wachstumsstörungen zurückzuführen ist. Unter vielen wurde schließlich ein Kristall gefunden, der bei genügender Größe sich als Einkristall erwies.

Die geometrische Vermessung ergab, daß die Prismenflächen Winkel von 82° und 98° miteinander bilden. Diese Werte wurden an mehreren Kristallen gefunden.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kristall a | 97° 54′ | 82° 6′ | 98° 15′ | 82° 40′ |
| Kristall b | 98° 14′ | 81° 53′ | 98° 27′ | 81° 26′ |
| Kristall c | 98° 31′ | 81° 22′ | 98° 9′ | 81° 22′ |
| Kristall d | 98° 16′ | 82° 2′ | 98° 16′ | 82° 6′. |

In anderen Zonen wurden noch Winkel wie 103°, 119° u. a. m. gemessen, die aber für die Untersuchung belanglos sind. Die Achse, zu der die Prismenflächen parallel laufen, wird im folgenden als c-Achse bezeichnet.

Stellt man den Kristall so in der Laue-Kamera auf, daß eine Prismenfläche senkrecht von den Röntgenstrahlen getroffen wird, so erhält man einDiagramm, in dem zahlreiche Zonenkreise in Erscheinung treten. Die Anordnung der Zonenkreise ist unsymmetrisch. Die Richtung senkrecht zur Prismenfläche ist also kein Symmetrieelement.

Auch Drehung des Kristalls um die c-Achse innerhalb des Bereichs 15° führt zu keinen symmetrischen Laue-Diagrammen.

b) Aufnahme der Drehkristalldiagramme.

Die weitere Untersuchung des Kristalls geschah nach dem Verfahren von Bragg, der sogenannten Drehkristallmethode und der Schichtlinienmethode von Polanyi.

Der Kristall wurde auf dem Kopf eines Reflexionsgoniometers sorgfältig justiert. Dies geschah in der Weise, daß das den Kristall tragende Stäbchen der Röntgenkamera mit einer zu diesem Zweck angefertigten Vorrichtung auf den Goniometerkopf montiert wurde. Nach der Zentrierung des Stäbchens wurde der Kristall mit Plastilin auf dem Stäbchen befestigt und von Hand eingestellt. Der justierte Kristall wurde sodann auf seinem Stäbchen in die Drehkamera eingesetzt.

Die Aufnahmen wurden in der kleinen Siemens'schen Kamera der Siemens-Reiniger-Veifa-Werke gemacht. Der Radius der Kamera wurde auf indirektem Wege ermittelt mit Hilfe der Debye-Scherrer-Aufnahme von Stoffen, deren Gitterkonstanten bekannt waren. Es ergab sich der Wert r = 29, 32 mm. Zur Verwendung gelangte $Cu_k$-Strahlung, die durch ein Aluminiumfenster filtriert wurde. Die Expositionszeit betrug 4½ bis 5 Stunden bei 50 000 Volt und 20 Milliamp. Die Drehgeschwindigkeit betrug ungefähr 180° pro Stunde. Der Kristall wurde also während der Aufnahme mehr als einmal ganz herumgedreht.

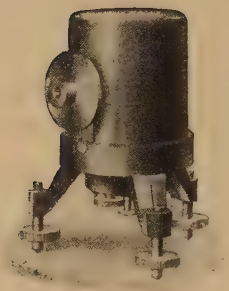


Abb. 1a

Abb. 1b

Abb. 1c

Abb. 1a zeigt die verwandte Kamera geschlossen, Abb. 1b die Filmkassette, Abb. 1c die Kamera geöffnet.

Von zahlreichen Aufnahmen, die gemacht wurden, waren nur wenige zur Auswertung brauchbar. Infolge der Schwierigkeiten, die sich der exakten Einstellung des Kristalls auf seinem Träger boten, traten oft geringe Abweichungen von den niedrig indizierten kristallographischen Richtungen auf. Das hatte zur Folge, daß die Schichtlinien vieler Diagramme völlig verzerrt wurden. Durch wiederholtes Korrigieren der Einstellung am Goniometer gelang es jedoch, das Ziel zu erreichen.

Mit besonderer Vorsicht mußte das Röntgenstrahlbündel auf den Kristall eingestellt werden, insbesondere mußte darauf geachtet werden, daß die Röntgenstrahlen die Klebmasse nicht trafen, weil sonst ein Debye-Scherrer-Diagramm, hervorgerufen vom Plastilin, mit in die Aufnahme hineinkam.

### c) Vermessung und Auswertung der Drehdiagramme.

Die auf Agfa-Röntgenfilmen erhaltenen vollständigen Diagramme wurden mit Millimeter-Papier unterlegt und auf ein Brett aufgespannt. Das Millimeter-Papier wurde auf Genauigkeit geprüft. Bei der Vermessung sehr schwacher Linien wurde zwischen Film und Meßpapier ein Stück weißes Glanzpapier eingeschoben, um die Linien deutlich in Erscheinung treten zu lassen. Die Lage der Linien wurde angegeben unter Schätzung auf Zehntelmillimeter und in einer Tabelle registriert. Unter Anwendung der Formel $\alpha = \frac{180}{\pi \cdot r} \cdot s$ wurden die Ablenkungswinkel berechnet, wobei s den Abstand der betreffenden Linie vom Durchstoßpunkt (Mittelpunkt des Diagramms) und r den Radius der Kamera (29,32 mm) bedeuten. Die Intensität der Interferenzflecke wurde nach Augenmaß geschätzt und mit st = stark, m = mittelstark, s = schwach und ss = sehr schwach, eventuell noch sss = außerordentlich

schwach bewertet. Nach der Formel $\cos 2\vartheta = \cos \mu_n \cdot \cos \alpha$ wurden sodann die Bragg'schen Reflexionswinkel $\vartheta$ berechnet. $\mu_n$ bedeutet den „Schichtwinkel" der n-ten Schichtlinie; er wird bestimmt durch $\operatorname{tg} \mu_n = \frac{e_n}{r}$, wobei $e_n$ den Abstand der n-ten Schichtlinie vom Äquator bedeutet. Für den Äquator selbst ist $e_n$, also auch $\mu_n = 0$, und deshalb, da $\cos 0 = 1$ ist, $\vartheta = \frac{\alpha}{2}$.

Eine sehr gute Aufnahme wurde erhalten durch Drehung des Kristalls um die Prismenachse (c-Achse). Auf die Auswertung dieses Diagramms stützt sich die Auswertung hauptsächlich. (Abb. 2.)

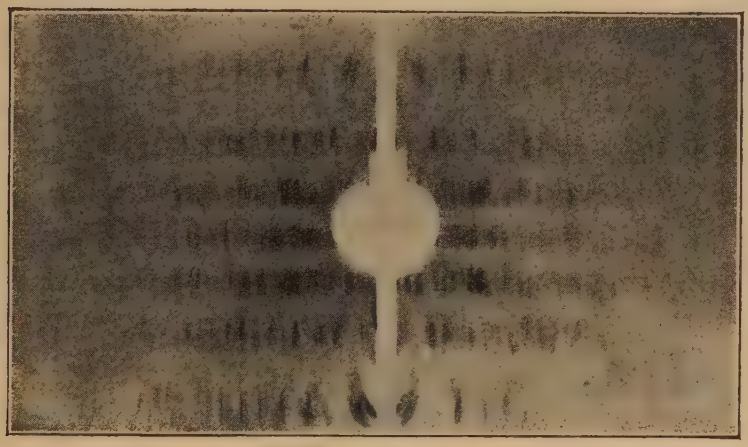


Abb. 2

Das Diagramm zeigt deutlich Schichtlinienstruktur. Vermessen und ausgewertet werden können die Abstände der Interferenzflecke des Äquators, der ersten, zweiten und dritten Schichtlinien und die Abstände der drei Schichtlinien vom Äquator. Aus letzteren kann die Indenditätsperiode in der Richtung der c-Achse bestimmt werden.

### aa) Bestimmung der Identitätsperiode in der Richtung der c-Achse.

Im folgenden Schema enthält die erste Kolumne die Ordnung n der Schichtlinie, die zweite ihren Abstand $e_n$ vom Äquator in Millimetern, die dritte den zugehörigen Schichtwinkel $\mu_n$ in Grad $\left(\operatorname{tg} \mu_n = \frac{e_n}{r}\right)$, die vierte die Identitätsperiode $J_c$ in Angström-Einheit, berechnet nach der Formel $J_c = \frac{n \cdot l}{\sin \mu}$.

| n | $e_n$ | $\mu_n$ | $J_c$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 6,1 | 11° 45′ | 7,56 |
| 2 | 13,2 | 24° 14′ | 7,50 |
| 3 | 23,3 | 38° 29′ | 7,42 |

Im Mittel ergibt sich für die Identitätsperiode $J_c$ der Wert 7,5 Å.

bb) Auswertung der Linien des Äquators.

Zur Auswertung der Linien des Äquators wurde das folgende Schema aufgestellt. Seine erste Kolumne enthält die Abstände der einzelnen Linien s von der Mitte des Diagramms in Millimetern, die zweite einen Vermerk (St) über die Intensität der Interferenzen. In der dritten Kolumne finden sich die Ablenkungswinkel $\alpha$, in der vierten die Reflexionswinkel $\vartheta$, in der fünften die sin $\vartheta$ und in den folgenden die Werte $\frac{\sin \vartheta}{n}$, wobei n die Reihe der ganzen Zahlen von 2 an durchläuft.

Tabelle der Interferenzflecke des Äquators.

| s | St | $\alpha$ | $\vartheta$ | sin $\vartheta$ | $\frac{\sin \vartheta}{2}$ | $\frac{\sin \vartheta}{3}$ | $\frac{\sin \vartheta}{4}$ | $\frac{\sin \vartheta}{5}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | s | 13,69 | 6,85 | 0,1193 | | | | |
| 8,3 | s | 16,21 | 8,1 | 0,1409 | | | | |
| 8,7 | s($\beta$) | 17 | 8,5 | (0,1478) | | | | |
| 9,8 | st | 19,15 | 9,58 | 0,1664 | 0,0832 | | | |
| 10,8 | s($\beta$) | 21,5 | 10,5 | (0,1872) | | | | |
| 12 | st | 23,45 | 11,7 | 0,203 | 0,101 | | | |
| 14,1 | st | 27,55 | 13,8 | 0,239 | 0,119 | | | |
| 14,9 | s | 29,12 | 14,56 | 0,252 | 0,126 | 0,084 | | |
| 16 | ss | 31,25 | 15,6 | 0,269 | 0,134 | 0,089 | | |
| 18 | ss | 35,4 | 17,7 | 0,295 | 0,142 | 0,095 | | |
| 18,8 | sss | 36 | 18,35 | 0,309 | 0,155 | 0,105 | | |
| 19,8 | s | 38,6 | 19,3 | 0,331 | 0,165 | 0,11 | 0,083 | |
| 20,7 | s | 40,6 | 20,3 | 0,347 | 0,173 | 0,116 | 0,087 | |
| 24,5 | ss | 48 | 24 | 0,407 | 0,203 | 0,136 | 0,102 | |
| 25,5 | ss | 49,8 | 24,9 | 0,421 | 0,210 | 0,140 | 0,105 | 0,084 |
| 28 | ss | 54,8 | 27,4 | 0,46 | 0,23 | 0,15 | 0,115 | 0,092 |
| 31,5 | sss | 61,6 | 30,8 | 0,512 | 0,256 | 0,197 | 0,125 | 0,102 |
| 36,5 | sss | 71,4 | 35,7 | 0,584 | 0,292 | 0,161 | 0,146 | 0,117 |

—— = Serie I, —— = Serie II, —— = Serie III, ····· = Serie IV.

Aus den Linien des Äquators wurden zunächst diejenigen ausgesondert, die durch $K_\beta$-Strahlung der Kupferantikathode hervorgerufen werden. Es sind das die Linien, für die s = 8,7 und s = 10,8 ist. Sie sind die $K_\beta$-Linien, denen die starken K-Linien 9,8 bezw. 12 entsprechen. Die Theorie fordert für zusammengehörige $\alpha$-$\beta$-Linienpaare, daß $\frac{\sin^2 \vartheta_\alpha}{\sin^2 \vartheta_\beta} = \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}\right)^2 = 1{,}23$ ist, da für Kupfer $\lambda_\alpha = 1{,}54$ Å und $\lambda_\beta = 1{,}39$ Å ist (siehe letzte Spalte der folgenden Tabelle).

Nach Aussonderung der $K_\beta$-Linien lassen sich die übrigbleibenden Linien in vier Serien anordnen. Hierbei wurde so verfahren, daß zunächst die stärksten Linien als Interferenzen erster und zweiter Ordnung angesehen wurden und dann nachgeprüft wurde, ob unter den anderen Linien solche aufzufinden waren, für die $\frac{\sin \vartheta}{n}$ denselben Wert ergab. Das war nun in der Tat der Fall. Die erste starke Linie des Äquators liegt im Abstand 9,8 mm vom Mittelpunkt. Für sie ist $\sin \vartheta = 0{,}166$, $\frac{\sin \vartheta}{2} = 0{,}083$. Für die schwache Linie im Abstand 14,9 ist $\frac{\sin \vartheta}{3} = 0{,}084$, für die schwache Linie 19,8 ist $\frac{\sin \vartheta}{4} = 0{,}083$, für die schwachen Linien 25,5, 31,5 ist $\frac{\sin \vartheta}{5} = 0{,}084$ bezw. $\frac{\sin \vartheta}{6} = 0{,}085$. Die genannten Linien bilden also eine Serie, für die $\frac{\sin \vartheta}{n} = 0{,}084$ im Mittel mit dem maximalen Fehler von $\pm$ 0,001 ist. Ganz analog läßt sich eine zweite Serie aufstellen, wenn man von der zweiten starken Linie im Abstand 12 mm vom Mittelpunkt ausgeht, für die $\frac{\sin \vartheta}{2} = 0{,}102$ ist. Hierzu gehören die Linien 18,8 mit $\frac{\sin \vartheta}{3} = 0{,}105$ und 24,5 mit $\frac{\sin \vartheta}{4} = 0{,}102$. Für diese Serie ist $\frac{\sin \vartheta}{n}$ im Mittel $= 0{,}102$. Eine dritte starke Linie im Abstand 14,1 nun charakterisiert eine dritte Serie mit vier Linien, für die $\frac{\sin \vartheta}{n} = 0{,}118$ im Mittel ist. Endlich ist eine vierte Serie mit drei Linien vertreten, für die $\frac{\sin \vartheta}{n} = 0{,}141$ ist. Im folgenden Schema sind die Linien des Äquators gemäß geschildertem Verfahren nach Serien geordnet auseinandergezogen.

| s | St | $\vartheta$ | $\frac{\sin \vartheta}{n}$ Serie I | Serie II | Serie III | Serie IV | $\frac{\sin^2\vartheta_\alpha}{\sin^2\vartheta_\beta}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | s | 6,85 | | | 1 0,119 | | | |
| 8,3 | s | 8,1 | | | | 1 0,143 | | |
| 8,7 | s | 8,5 | | | | | 1,27 | $\beta$-Linie zu 9,8 |
| 9,8 | st | 9,58 | 2 0,083 | | | | | |
| 10,8 | s | 10,5 | | | | | 1,24 | $\beta$-Linie zu 12 |
| 12 | st | 11,7 | | 2 0,101 | | | | |
| 14,1 | st | 13,8 | | | 2 0,119 | | | |
| 14,9 | s | 14,56 | 3 0,084 | | | | | |
| 16 | ss | 15,6 | | | | | | |
| 18 | ss | 17,7 | | | | 2 0,142 | | |
| 18,8 | ss | 18,35 | | 3 0,105 | | | | |
| 19,8 | s | 19,3 | 4 0,083 | | | | | |
| 20,7 | s | 20,3 | | | 3 0,116 | | | |
| 24,5 | ss | 24 | | 4 0,102 | | | | |
| 25,5 | ss | 24,9 | | | | 3 0,140 | | |
| 28 | ss | 27,4 | | | 4 0,115 | | | |
| 31,5 | sss | 30,2 | | 5 0,102 | | | | |
| 36,5 | sss | 35,7 | | | 5 0,117 | | | |
| Mittelwerte: | | | 0,083 | 0,102 | 0,118 | 0,141 | | |

d) Vergleich der Linien des Äquators mit den Linien der Debye-Scherrer-Aufnahme.

Es ist auffällig, daß die wichtigsten Linien des Äquators sich in einem in derselben Kamera aufgenommenen Diagramm nach Debye-Scherrer wiederfinden (Abb. 3).

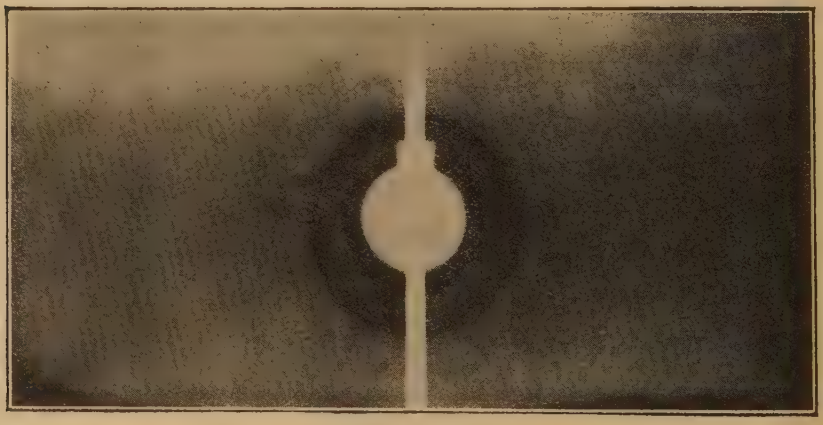


Abb. 3.

Dies zeigt nachfolgendes Schema. In der ersten Kolumne finden sich die Serien des Drehdiagramms, in der zweiten die ent-

sprechenden des Debye-Scherrer-Diagramms, in der dritten die Nummer der Serie, in der vierten die Ordnungszahl.

| Drehdiagramm | | Debye-Scherrer-Diagramm | | Serie | Ordnungszahl |
|---|---|---|---|---|---|
| s | St | s | St | | |
| 7 | s | | | III | 1 |
| 8,3 | s | 8,3 | s | IV | 1 |
| 8,7 | s ($\beta$) | | | | |
| 9,8 | st | 9,5 | st | I | 2 |
| 10,8 | s ($\beta$) | | | | |
| 12 | st | 11,7 | st | II | 2 |
| 14,1 | st | 13,6 | st | III | 2 |
| 14,9 | s | | | I | 3 |
| 16 | ss | | | | |
| 18 | sss | 17,5 | ss | IV | 2 |
| 18,8 | sss | 18,5 | ss | II | 3 |
| 19,8 | s | | | I | 4 |
| 20,7 | s | 20,7 | s | III | 3 |
| | | 21,8 | s | | |
| 24,5 | ss | 24,2 | ss | II | 4 |
| 25,5 | ss | 25,2 | ss | IV | 3 |
| | | 27,5 | ss | | |
| 28 | ss | 28,2 | ss | III | 4 |
| 31,5 | ss | 31 | ss | II | 5 |
| | | 33,4 | sss | | |

### e) Die Konstruktion des Kristallgitters.

Aus den vier erhaltenen Werten für $\frac{\sin \vartheta}{n}$ wurden nach der Bragg'schen Gleichung $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$ die Abstände d der reflektierenden Netzebenen berechnet.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \vartheta}.$$

Es ergaben sich die Werte

$$d_1 = \frac{\lambda}{2 \cdot 0{,}083} = 9{,}2 \text{ Å}$$

$$d_2 = \frac{\lambda}{2 \cdot 0{,}102} = 7{,}6 \text{ Å}$$

$$d_3 = \frac{\lambda}{2 \cdot 0{,}118} = 6{,}5 \text{ Å}$$

$$d_4 = \frac{\lambda}{2 \cdot 0{,}141} = 5{,}55 \text{ Å} .$$

Hieraus ergeben sich vier Netzebenenscharen mit den Abständen $d_1$, $d_2$, $d_3$ und $d_4$. Diese Netzebenenscharen und die Netzebenenscharen im Abstand der Identitätsperiode $J_c$ senkrecht zur Drehachse müssen sich in den Punkten des Kristallgitters schneiden. Um das Kristallgitter aufzubauen, ist also die Aufgabe zu lösen, die Lage der Punkte zu bestimmen, die gleichzeitig in fünf ebenen Scharen liegen.

Nun wurde in folgender Weise das Kristallgitter konstruiert. Es wurden auf durchsichtigen Papieren vier Scharen paralleler gerader Linien aufgezeichnet. Eine jede Schar hatte als Abstand einen der vier errechneten Netzebenenabstände. Durch Übereinanderlegen zweier Geradenscharen lassen sich Parallelogramme mit beliebig großen Winkeln und verschieden großen Seitenlängen bilden. Will man nun eine dritte Schar solcher Geraden zur Diagonalen dieser Parallelogramme machen, so werden hierdurch die Winkel dieser Parallelogramme sowie deren Seitenlängen und Flächeninhalte eindeutig festgelegt. In vorliegendem Fall betrugen die Winkel der so gebildeten Parallelogramme 82° bezw. 98°. Dies sind dieselben Winkel, die in der zur c-Achse senkrecht liegenden Zone gemessen wurden, die somit die Seiten der hier konstruierten Parallelogramme miteinander bilden müssen (vgl. Seite 13). Weiterhin zeigte sich, daß die im Abstand des vierten Netzebenenabstandes gezeichneten parallelen Geraden sich genau als Gegendiagonalen in die Parallelogramme hineinlegen lassen. Diese beiden Tatsachen, die Übereinstimmung der Winkel des konstruierten Systems mit den am Kristall in der betreffenden Zone gemessenen Winkeln sowie das Hineinpassen der im Abstand des vierten Netzebenenabstandes gezeichneten parallelen Geraden als Gegendiagonale in das Parallelogramm, lassen es als gesichert erscheinen, daß die Eckpunkte des auf diesem Wege hergestellten zweidimensionalen Gitters die Lage der Moleküle im Kristall wiedergeben. Es wird hierbei die Annahme gemacht, daß bei der Röntgenaufnahme nur die Bromatome infolge ihrer größeren Ordnungszahl und ihrer in der Nähe des Kupfers liegenden Wellenlänge Interferenzen liefern konnten.

Durch Übereinanderschichtung des zweidimensionalen Flächengitters im Abstand der Identitätsperiode in der Richtung der c-Achse erhält man das dreidimensionale räumliche Gitter des Kristalls.

Es handelt sich also um ein monoklines Gitter. Die Achsen bilden in der Ebene senkrecht zur c-Achse einen Winkel von 82° bezw. 98°.

### f) Zahl der Moleküle in der Zelle.

Der Rauminhalt einer Zelle mit dem Elementarparallelogramm F als Grundfläche und der Identitätsperiode $J_c$ als Höhe beträgt

$$V_E = F \cdot J_c = 9{,}2 \cdot 7{,}5 \cdot 7{,}5 \text{ Å}^3 = 518 \text{ Å}^3.$$

Auf Grund der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Molekülverbindung, das mittels einer pyknometrischen Methode zu 1,65 ermittelt wurde, läßt sich das Volumen berechnen, das ein Molekül der Molekülverbindung beansprucht. Bezeichnet M das Molekulargewicht und s das spezifische Gewicht der Verbindung, $g_H$ das Gewicht eines Wasserstoffatomes, so ist das Volumen eines Moleküls

$$V_M = \frac{M \cdot g_H}{s} = \frac{406{,}5 \cdot 1{,}650 \cdot 10^{-24}}{1{,}65} = 406 \cdot 10^{-24} = 406 \cdot Å^3.$$

Der Quotient $V_E / V_M = \frac{518\ Å^3}{406\ Å^3} = 1{,}25$ zeigt, daß in einer Zelle ein Molekül untergebracht ist. Wir haben also ein einfaches Translationsgitter, in dem der Netzebenenabstand in der c-Achse gleich der Identitätsperiode ist.

### g) Die quadratische Form des Kristallgitters und die Indizierung des Drehdiagramms.

Die vektoranalytische Behandlung der Kristallgitter führt für jeden Gittertypus zu einer Gleichung, die eine Beziehung zwischen den Reflektionswinkeln einerseits und den Indizes der reflektierenden Netzebenen andererseits herstellt. Diese Gleichung bezeichnet man als die „quadratische Form" für das betreffende Gitter.

Die quadratische Form des monoklinen Gitters lautet:

$$4 \sin^2 \vartheta_{123} = k_{11} \cdot h_1^2 + k_{22} \cdot h_2^2 + k_{33} \cdot h_3^2 + 2\, k_{12} \cdot h_1 \cdot h_2.$$

Hierin bedeuten $h_1$, $h_2$, $h_3$ die Zahltripel der Indizes der möglichen Netzebenen, $\vartheta_{123}$ die Reflektionswinkel an den zugehörigen Netzebenen $h_1$, $h_2$, $h_3$ und $k_{11}$, $k_{22}$, $k_{33}$, $k_{12}$ Koeffizienten. Die Ermittelung der Koeffizienten wurde in folgender Weise vorgenommen. In dem zweidimensionalen Gitter der Ebene senkrecht zur c-Achse wurden zwei Achsen auf den Schenkeln des Winkels 82° festgelegt und die Abschnitte darauf mit a und b bezeichnet. Es war so a = 7,6 und b = 9,2. Der Abschnitt auf der c-Achse ist gleich $J_c = 7{,}5$.

Bezeichnet man $\frac{a^2}{\lambda^2}$ mit m, $\frac{b^2}{\lambda^2}$ mit n, $\frac{c^2}{\lambda^2}$ mit o und $\frac{a \cdot b}{\lambda^2} \cdot \cos$ (a, b) mit p, so bestehen zwischen den Werten m, n, o und p einer seits und den Koeffizienten $k_{11}$, $k_{22}$, $k_{33}$ und $k_{12}$ andererseits die Beziehungen:

$$(K = k_{11} \cdot k_{22} \cdot k_{33} \cdot k_{33} \cdot k_{12}^2)$$

$$\frac{a^2}{\lambda^2} = \frac{k_{22} \cdot k_{33}}{K} = m \qquad \frac{b^2}{\lambda^2} = \frac{k_{33} \cdot k_{11}}{K} = n$$

$$\frac{c^2}{\lambda^2} = \frac{k_{11} \cdot k_{33} - k_{12}^2}{K} = o, \qquad \frac{a \cdot b}{\lambda^2} \cdot \cos(a,b) = \frac{k_{12} \cdot k_{33}}{K} = p.$$

Hieraus ergibt sich durch Auflösung der Gleichungen nach $k_{11}$, $k_{22}$, $k_{33}$ und $k_{12}$:

$$k_{11} = \frac{n}{m \cdot n - p^2}, \quad k_{22} = \frac{m}{m \cdot n - p^2}, \quad k_{33} = \frac{1}{o}, \quad k_{12} = \frac{p}{m \cdot n - p^2}.$$

Nach Einsetzen der speziellen Werte für m, n, o und p ergibt sich:

$k_{11} = 0{,}039,\ k_{22} = 0{,}031,\ k_{33} = 0{,}043,\ k_{12} = 0{,}0046.$

Führt man diese Werte in die quadratische Form ein, so ergibt sich:

$4 \sin^2\vartheta = 0{,}039\ h_1^2 + 0{,}031\ h_2^2 + 0{,}043\ h_3^2 + 2 \cdot 0{,}0046\ h_1\ h_2$

oder: $\sin^2\vartheta = 0{,}01\ h_1^2 + 0{,}008\ h_2^2 + 0{,}011\ h_3^2 + 0{,}002\ h_1 \cdot h_2.$

Stellt man nunmehr die verschiedenen Wertetripel $h_1$, $h_2$, $h_3$ zusammen und berechnet nach obiger quadratischer Form die zugehörigen Werte für $\sin^2\vartheta$, so erhält man die $\sin^2\vartheta$-Werte der möglichen Interferenzen. Diese Werte werden mit den aus dem Film ermittelten $\sin^2\vartheta$-Werten verglichen und, soweit Übereinstimmung gefunden wird, die Indizierung der Interferenzflecke vorgenommen.

Die aus der Vermessung des Äquators sich ergebenden Werte für $\sin^2\vartheta$ wurden nun mit den aus der quadratischen Form sich ergebenden Werten verglichen und daran anschließend die Indizierung der einzelnen Linien vorgenommen. Es zeigt sich hierbei, daß alle $\alpha$-Linien zwanglos in die quadratische Form eingeordnet werden können. Die Linien des Äquators haben gemeinsam, daß sie von Flächen herrühren, für die $h_3 = 0$ ist. Die Übereinstimmung der aus dem Film bestimmten und der aus der quadratischen Form errechneten Werte für $\sin^2\vartheta$ geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle für den Äquator.[1])

| s | St | $\vartheta$ | $\sin\vartheta$ | $\sin^2\vartheta$ Film | $\sin^2\vartheta$ quadrat. Form | Indizierung | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | s | 6,85 | 0,119 | 0,014 | 0,01 | (100) | |
| 8,3 | s | 8,1 | 0,141 | 0,02 | 0,02 | (110) | |
| 8,7 | s | 8,5 | 0,148 | 0,022 | | | $\beta$-Linie zu 9,8 |
| 9,8 | st | 9,58 | 0,166 | 0,028 | 0,032 | (010) | |
| 10,8 | s | 10,5 | 0,182 | 0,035 | | | $\beta$-Linie zu 12 |
| 12 | st | 11,7 | 0,203 | 0,041 | 0,040 | (200) | |
| 14,1 | st | 13,8 | 0,239 | 0,057 | 0,05 | (210) | |
| 14,9 | ss | 14,6 | 0,252 | 0,064 | | | |
| 16 | ss | 15,6 | 0,269 | 0,073 | 0,072 | (030) | |
| 18 | ss | 17,7 | 0,295 | 0,082 | 0,080 | (220) | |
| 18,8 | sss | 18,4 | 0,309 | 0,009 | 0,10 | (310) | |
| 19,8 | s | 19,3 | 0,331 | 0,11 | | | |
| 20,7 | s | 20,3 | 0,347 | 0,12 | 0,124 | (230) | |
| 24,5 | ss | 24 | 0,407 | 0,165 | 0,16 | (400) | |
| 25,5 | ss | 24,9 | 0,421 | 0,18 | 0,18 | (330) | |
| 28 | sss | 27,4 | 0,46 | 0,21 | 0,21 | (420) | |
| 31,5 | sss | 30,8 | 0,512 | 0,26 | 0,27 | (510) | |

[1]) Die Werte für $\alpha$ und für $\frac{\sin^2\vartheta_\alpha}{\sin^2\vartheta_\beta}$ der $\beta$-Linien finden sich in den Tabellen auf Seite 16 und 18.

Da die Konstruktion des Kristallgitters auf den aus dem Reflexschema des Äquators aufgestellten Serien basiert und diese Werte in die quadratische Form eingesetzt wurden, mag die Übereinstimmung der aus Film und aus der quadratischen Form errechneten Werte für $\sin^2\vartheta$ nicht so erstaunlich sein. Als eine wirkliche Prüfung der Richtigkeit der Konstruktion des Kristallgitters kann erst der Vergleich der aus den Schichtlinien errechneten Werte für $\sin^2\vartheta$ mit den aus der quadratischen Form errechneten Werten für $\sin^2\vartheta$ angesehen werden. Aber auch hier zeigen die Werte für $\sin^2\vartheta$ aus der quadratischen Form und aus dem Film eine gute Übereinstimmung.

Im folgenden werden die Tabellen für die Schichtlinien angeführt.

Die Reflektionswinkel der Schichtlinien wurden nach der Formel von P o l a n y i berechnet

$$\cos 2\vartheta = \cos \mu_n \cdot \cos \alpha,$$

worin der Schichtwinkel ($\mathrm{tg}\mu_n = \frac{e_n}{r}$), $\alpha$ den Ablenkungswinkel bedeuten. (Die Werte für $\mu$ finden sich auf Seite 16.)

Für die erste Schichtlinie ist $\mu = 11^0\ 45'$, $\cos\mu = 0{,}977$. Die reflektierenden Netzebenen, die die Interferenzen der ersten Schichtlinie ergeben, haben alle $h_3 = 1$.

Tabelle für die erste Schichtlinie.

| s | St | $\alpha$ | $\cos\alpha$ | $\cos 2\vartheta$ | $2\vartheta$ | $\vartheta$ | $\sin\vartheta$ | $\sin^2\vartheta$ Film | $\sin^2\vartheta$ quadrat. Form | Indizierung | Bemerkungen | $\frac{\sin^2\vartheta_\alpha}{\sin^2\vartheta_\beta}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | s | 5,9 | 0,995 | 0,972 | 13,5 | 6,75 | 0,117 | 0,014 | | | $\beta$-Linie zu 4,7 | 1,24 |
| 4,7 | st | 9,18 | 0,988 | 0,965 | 15,2 | 7,6 | 0,131 | 0,017 | 0,019 | (011) | | |
| 6 | s | 11,72 | 0,979 | 0,956 | 17 | 8,5 | 0,152 | 0,022 | 0,021 | (101) | | |
| 7 | ss | 13,7 | 0,973 | 0,95 | 18,2 | 9,1 | 0,158 | 0,025 | | | $\beta$-Linie zu 8 | 1,2 |
| 8 | s | 15,6 | 0,963 | 0,991 | 19,9 | 10 | 0,174 | 0,030 | 0,031 | (111) | | |
| 9 | s | 17,5 | 0,953 | 0,951 | 21,5 | 10,8 | 0,19 | 0,036 | | | $\beta$-Linie zu 11,3 | 1,22 |
| 10 | s | 19,54 | 0,943 | 0,921 | 23 | 11,5 | 0,20 | 0,04 | | | $\beta$-Linie zu 12 | 1,25 |
| 11,3 | st | 22,08 | 0,927 | 0,906 | 25 | 12,5 | 0,21 | 0,044 | 0,043 | (021) | | |
| 12 | st | 24,1 | 0,904 | 0,890 | 26 | 13 | 0,225 | 0,051 | 0,051 | (201) | | |
| 13,5 | st | 25,41 | 0,903 | 0,882 | 28,1 | 14 | 0,253 | 0,063 | 0,063 | (211) | | |
| 16 | m | 31,2 | 0,851 | 0,834 | 33,5 | 16,5 | 0,29 | 0,084 | 0,081 | (031) | | |
| 18 | m | 35 | 0,819 | 0,8 | 37 | 18,5 | 0,32 | 0,102 | 0,101 | (301) | | |
| 19 | s | 37,2 | 0,797 | 0,778 | 39,1 | 19,6 | 0,341 | 0,116 | 0,115 | (311) | | |
| 24,5 | m | 47,9 | 0,670 | 0,650 | 49,2 | 24,6 | 0,42 | 0,176 | 0,171 | (401) | | |

Für die zweite Schichtlinie ist $\mu = 24^0\ 14'$, $\cos\mu = 0{,}912$. Die Netzebenen haben alle den Index $h_3 = 2$.

Tabelle für die zweite Schichtlinie.

| s | St | $\alpha$ | cos $\alpha$ | cos $2\vartheta$ | $2\vartheta$ | $\vartheta$ | sin $\vartheta$ | $\sin^2\vartheta$ Film | $\sin^2\vartheta$ quadrat. Form | Indizierung | Bemerkungen | $\frac{\sin^2\vartheta_\alpha}{\sin^2\vartheta_\beta}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | st | 1,95 | 0,999 | 0,911 | 24,4 | 12,2 | 0,211 | 0,044 | 0,044 | (002) | | |
| 3 | s | 5,86 | 0,995 | 0,907 | 24,9 | 12,4 | 0,215 | 0,045 | | | $\beta$-Linie zu 6,5 | 1,23 |
| 6,5 | m | 12,7 | 0,975 | 0,889 | 27,2 | 13,6 | 0,235 | 0,055 | 0,054 | (102) | | |
| 8,5 | s | 16,61 | 0,958 | 0,872 | 29,3 | 14,6 | 0,252 | 0,064 | 0,064 | (112) | | |
| 9,5 | s | 18,55 | 0,948 | 0,866 | 30 | 15 | 0,259 | 0,068 | | | $\beta$-Linie zu 1 2 | 1,23 |
| 12 | m | 23,23 | 0,919 | 0,837 | 33,2 | 16,6 | 0,286 | 0,085 | 0,089 | (122) | | |
| 13,5 | s | 25,4 | 0,886 | 0,812 | 35,6 | 17,8 | 0,306 | 0,094 | 0,096 | (212) | | |
| 18,5 | s | 36,15 | 0,807 | 0,736 | 42,7 | 21,3 | 0,363 | 0,132 | 0,132 | (132) | | |
| 20,5 | s | 39,96 | 0,766 | 0,698 | 45,8 | 22,4 | 0,391 | 0,15 | 0,15 | (312) | | |
| 23,5 | sss | 45,12 | 0,696 | 0,634 | 50,6 | 25,3 | 0,428 | 0,18 | 0,18 | (321) | | |
| 26 | sss | 50,79 | 0,632 | 0,576 | 54,8 | 27,4 | 0,461 | 0,213 | 0,220 | (411) | | |

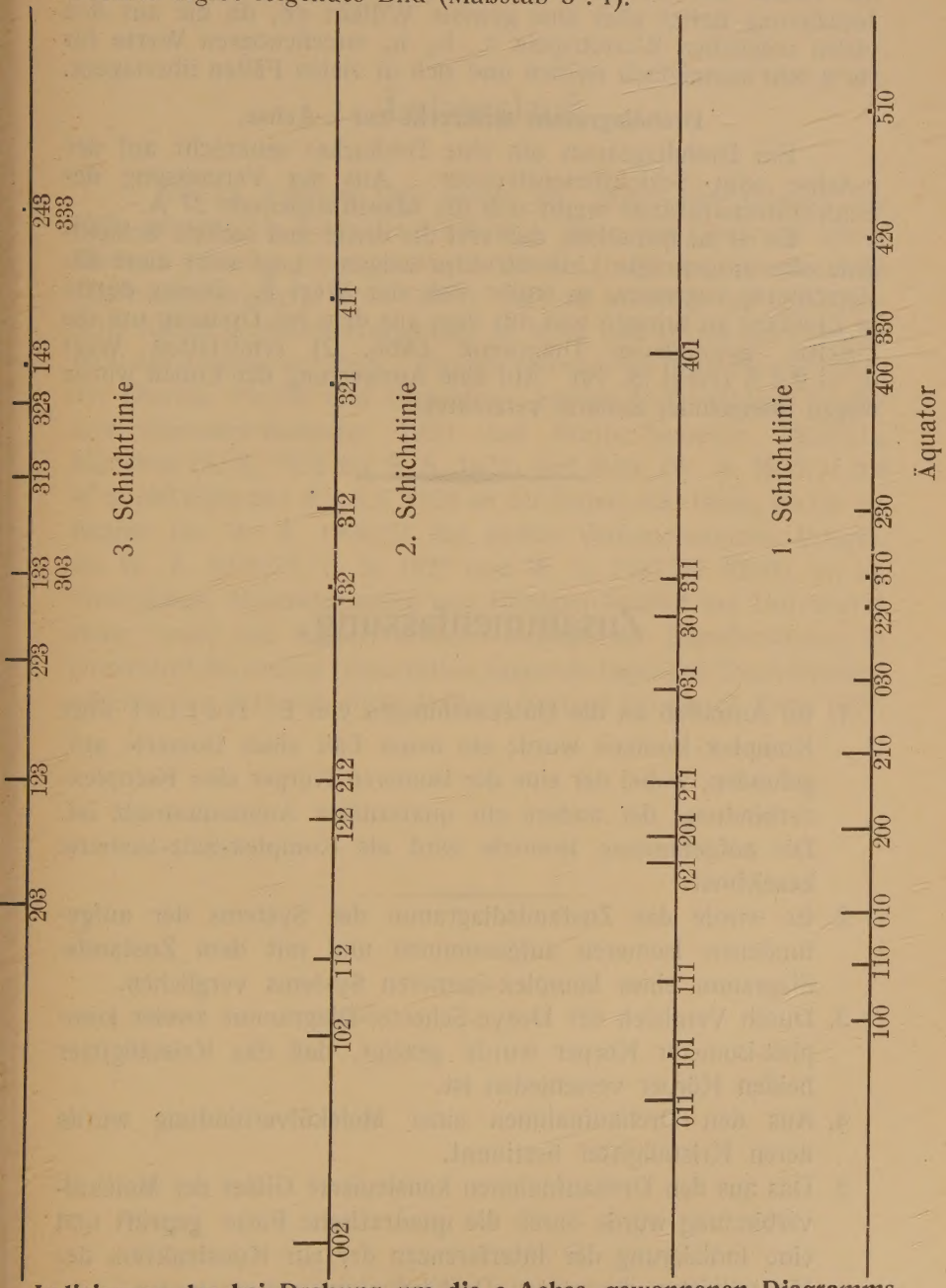
Für die dritte Schichtlinie ist $\mu = 38^0\ 29'$, cos $\mu = 0{,}783$. Die Netzebenen haben alle den Index $h_3 = 3$.

Tabelle für die dritte Schichtlinie.

| s | St | $\alpha$ | cos $\alpha$ | cos $2\vartheta$ | $2\vartheta$ | $\vartheta$ | sin $\vartheta$ | $\sin^2\vartheta$ Film | $\sin^2\vartheta$ quadrat. Form | Indizierung | Bemerkungen | $\frac{\sin^2\vartheta_\alpha}{\sin^2\vartheta_\beta}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | m | 19,54 | 0,943 | 0,738 | 42,4 | 21,2 | 0,369 | 0,14 | 0,14 | | | |
| 13,5 | s | 26,38 | 0,896 | 0,702 | 44,4 | 22,2 | 0,378 | 0,145 | 0,145 | (123) | | |
| 16,3 | s | 31,85 | 0,846 | 0,662 | 48,6 | 24,3 | 0,412 | 0,17 | 0,18 | (223) | | |
| 18,8 | s | 36,74 | 0,799 | 0,626 | 51,2 | 25,6 | 0,433 | 0,19 | 0,19 | (133) | | |
| 21,5 | ss | 42,01 | 0,743 | 0,582 | 54,2 | 27,1 | 0,456 | 0,205 | 0,205 | (313) | | |
| 23,5 | ss | 45,92 | 0,696 | 0,545 | 57 | 28,5 | 0,478 | 0,23 | 0,23 | (323) | | |
| 24,5 | sss | 47,87 | 0,671 | 0,526 | 58,2 | 29,1 | 0,487 | 0,24 | 0,245 | (143) | | |
| 28,5 | sss | 55,94 | 0,558 | 0,437 | 64 | 32 | 0,530 | 0,28 | 0,28 | (333) | | |

Die Tabellen für den Äquator und die Schichtlinien zeigen die Übereinstimmung der aus dem Film ermittelten Werte für $\sin^2\vartheta$ und der aus der quadratischen Form berechneten Werte für $\sin^2\vartheta$.

Die vollständige Indizierung des Drehdiagramms um die c-Achse ergibt folgendes Bild (Maßstab 5 : 1).




**Indizierung des bei Drehung um die c-Achse gewonnenen Diagramms.**

Auf Grund der quadratischen Form ist es auch möglich, die Kreise des Debye-Scherrer-Diagramms zu indizieren. Der Indizierung haftet aber eine gewisse Willkür an, da die aus den vielen möglichen Wertetripeln $h_1$, $h_2$, $h_3$ errechenbaren Werte für $\sin^2\vartheta$ sehr mannigfach werden und sich in vielen Fällen überlagern.

**Drehdiagramm senkrecht zur c-Achse.**

Ein Drehdiagramm um eine Drehachse senkrecht auf der c-Achse zeigt Schichtlinienstruktur. Aus der Vermessung der Schichtlinienabstände ergibt sich die Identitätsperiode 27 Å.

Es ist zu bemerken, daß erst die dritte und sechste Schichtlinie eine ausgeprägte Linienstruktur zeigen. Legt man diese der Berechnung zugrunde, so ergibt sich der Wert 9. Dieser dürfte in Einklang zu bringen sein mit dem aus dem bei Drehung um die c-Achse gewonnenen Diagramm (Abb. 2) ermittelten Wert $d_1 = 9{,}2$ Å (vergl. S. 19). Auf eine Auswertung der Linien wurde wegen mangelnder Schärfe verzichtet.

# Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an die Untersuchungen von E. Hertel über Komplex-Isomerie wurde ein neuer Fall einer Isomerie aufgefunden, wobei der eine der isomeren Körper eine Komplexverbindung, der andere ein quaternäres Ammoniumsalz ist. Die aufgefundene Isomerie wird als Komplex-Salz-Isomerie bezeichnet.
2. Es wurde das Zustandsdiagramm des Systems der aufgefundenen Isomeren aufgenommen und mit dem Zustandsdiagramm eines komplex-isomeren Systems verglichen.
3. Durch Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme zweier komplex-isomerer Körper wurde gezeigt, daß das Kristallgitter beiden Körper verschieden ist.
4. Aus den Drehaufnahmen einer Molekülverbindung wurde deren Kristallgitter bestimmt.
5. Das aus den Drehaufnahmen konstruierte Gitter der Molekülverbindung wurde durch die quadratische Form geprüft und eine Indizierung der Interferenzen der zur Konstruktion des Kristallgitters benutzten Drehaufnahme vorgenommen.

# Lebenslauf.

Am 23. Februar 1901 wurde ich, Jakob van Cleef, zu Köln geboren als Sohn des Kaufmann Isaac van Cleef und seiner Ehefrau Johanna geborene Weyl. Ich bin Jude und habe deutsche Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1911 ab besuchte ich das staatliche Kaiser Wilhelm-Gymnasium zu Köln und erhielt dort Ostern 1920 das Zeugnis der Reife. Danach widmete ich mich dem Studium der Chemie, Physik und Mineralogie an den Universitäten Frankfurt (Sommer-Semester 1920 und Winter-Semester 1920/21), München (S. S. 1921 bis S. S. 1923) und Köln (W. S. 1923/24 bis W.S. 1924/25) und seit S.S. 1925 an der Universität Bonn, wo ich zu Beginn des W. S. 1926/27 das zweite Verbandsexamen ablegte. Im W. S. 1926/27, S. S. 1927 und W. S. 1927/28 führte ich im Chemischen, Mineralogischen und Röntgen-Institut der Universität Bonn sowie am Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf die meiner Dissertation zugrunde liegenden Experimentalarbeiten aus. Die mündliche Prüfung bestand ich am 27. Febr. 1929.